

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-142817

(43)Date of publication of application : 29.05.1998

(51)Int.Cl.

G03G 5/05
G03G 5/047
G03G 5/06

(21)Application number : 08-296278

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 08.11.1996

(72)Inventor : ITAMI AKIHIKO
TOOYAMA MIEKO
SANO MASARU

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a method to increase durability of a photoreceptor which has such problems for practical use that although it has high basic performances such as electrification characteristics and sensitivity, it is easily affected by oxidative gas such as ozone and NOx and that it causes decrease in resolution and has low durability, and to maintain the initial characteristics for a long period.

SOLUTION: This electrophotographic photoreceptor contains a charge transfer material and an antioxidant in a charge transfer layer, and the charge transfer material has carbon atoms having negative charge density by -0.16 than that of carbon atoms in aromatic rings in a hole state produced by oxidation with one electron. The antioxidant has the oxidation potential (V) in the range expressed by $0.1 \text{ (V)} < \text{EOX-Er} < 1.0 \text{ (V)}$, wherein EOX is the oxidation potential of the antioxidant and Er is the oxidation potential of the charge transfer material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.07.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

해외 1차 거절보고

수 신 : 삼성전자(주) DM(연) 지적자산팀 특허1(2,3)그룹장 발 송 일 : 2004. 11. 22.
 담당자 : 형 영옥 선임
 회신요청일 : 2004. 11. 30.

국내출원번호	특99-23947	해외출원번호	2002125825	해외출원일	2002. 9. 27.
출 원 국	러시아	발 명 자	이경근 외	발명자 소속	광음용
발명의 명칭	링킹 타입 정보를 저장하는 기록매체와 이 정보를 이용한 결함 영역 처리 방법				
거 절 차 수	2 차	거 절 일 자	2004. 10. 21.	해외대리인통보일	2004. 10. 21.
				코멘트 통보일	2004. 10. 21.
답변마감일	2004. 12. 5.	거 절 이 유	<input type="checkbox"/> 인용참증, <input checked="" type="checkbox"/> 기재불비, <input type="checkbox"/> 1 + 2, <input type="checkbox"/> 기타()		

현재 청구항 1항

1. A recording and/or reproducing apparatus recording data on a recording medium, comprising:
 a pick-up device which records the data on the recording medium and/or reproduces the data from the recording medium; and
 a processing unit which upon registering defective areas in a list in a defect management area of the recording medium, allocates a linking area immediately after at least one of the defective area, wherein the linking area comprises a predetermined pattern.

심사관 보정안

1. A recording and/or reproducing apparatus recording data on a recording medium, comprising:
 a pick-up device which records the data on the recording medium and/or reproduces the data from the recording medium; and
 a processing unit which upon registering defective areas in a list allocates a linking area immediately after at least one of the defective area in a defect management area of the recording medium, wherein the linking area comprises information indicating a linking scheme which information indicates whether or not the linking scheme is applied after one defective area using the user data.

<거절 이유>

담당 심사관은
 현재 청구항 1항이 본원 발명의 특징을 명확히 나타내고 있지 않다 (필수 구성 요소를 결여하고 있다)는 이유로 본원을 재차 거절함과 동시에, 허여 가능한 클레임 보정안을 제안하고 있습니다.

<현지 대리인 의견>

별도 코멘트 없음

<당소 의견>

당소에서 검토한 바에 따르면,
 상기 심사관 보정안을 수용하는 경우, 상기 거절 이유는 용이하게 극복될 수 있으나, 본건이 DVD 규격 건임을 고려할 때, 상기 심사관 보정안은 수용하기 힘들다고 사료됩니다만, 상기 심사관 보정안이 DVD 규격을 커버하는지에 대한 발명자의 기술적 검토 요청드립니다.

상기 심사관 보정안이 수용하기 힘든 경우, 이전 거절 이유 답변시, 현재 청구항이 본원 발명을 명확히 한정하고 있다는 점을 주장했음에도 불구하고, 재차 거절한 점을 고려할 때, 심판 절차를 통해, 상기 거절 이유의 부당성을 주장하는 것이 필요하다고 사료되며,

상기 심사관 보정안이 규격을 커버하지는 못하지만, 어느 정도 의미가 있는 클레임인 경우에는, 상기 심사관 보정안을 수용하여 본원의 등록 절차를 진행함과 동시에, 현재 청구항에 대해서는 별도의 분할 출원을 진행하여, 다투어 보는 것도 고려할 수 있다고 사료됩니다.

요청사항 : 검토하신 후, 귀사의 처리지침을 당소 회신요망일 내에 연락바랍니다.

거절이력	1차(2004.5.19)	타국 및 국내현황	등록(US,CN,RU,SG, TW) 심사중(US,JP,EP,CN,TW,BR,ID,IN,MY,SG,RU)
------	---------------	-----------	--

李&睦特許法律事務所

TEL : (02)588-8585

FAX : (08)588-8586, 8547, 8548 담당자: 이 호 근 변리사

사무소관리번호: SH-14463-RU(DIV2)

李&睦特許法律事務所
 대표 변리사 이 영 필

★별 첨: 1. 현지대리인 서신사본(2004/10/21) 1 부
 2. 거절이유통지서 및 발체번역문 각 1 부

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-142817

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月29日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 G 5/05
5/047
5/061 0 4

3 1 1G 0 3 G 5/05 1 0 4 B
5/047
5/06 3 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号

特願平8-296278

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 11月 8 日

(71) 出願人

000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目 26 番 2 号

(72) 発明者

伊丹 明彦

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者

遠山 美津子

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者

佐野 勝

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【課題】 帯電、感度特性等の基本性能は高いが、オゾンやNOxなどの酸化性ガスの影響を受け易く、解像度の低下等を起こして感光体の耐久性が低く、実用性に問題がある感光体の耐久性を上げ、初期特性を長期にわたって維持し得る方法を見いだすことにある。

【解決手段】 電荷輸送層中に電荷輸送物質と酸化防止

剤を含有してなる電子写真感光体において、該電荷輸送物質が一電子酸化されて生じる正孔状態において芳香環の炭素原子上の電荷密度が -0.16 より負である炭素原子を有し、かつ該酸化防止剤が下記式(1)で表される範囲の酸化電位(V)を有する酸化防止剤であることを特徴とする電子写真感光体。

式(1)

$$0.1(V) \leq E_{OX} - E_T \leq 1.0(V)$$

EOX: 酸化防止剤の酸化電位

ET: 電荷輸送物質の酸化電位

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電荷輸送層中に電荷輸送物質と酸化防止剤を含有してなる電子写真感光体において、該電荷輸送物質が電子酸化されて生じる正孔状態において芳香環の炭素原子上の電荷密度が -0.16 より負である炭素

原子を有し、かつ該酸化防止剤が下記式(1)で表される範囲の酸化電位(V)を有する酸化防止剤であることを特徴とする電子写真感光体。
式(1)

$$0.1(V) \leq E_{OX} - E_T \leq 1.0(V)$$

E_{OX} : 酸化防止剤の酸化電位

E_T : 電荷輸送物質の酸化電位

【請求項 2】 上記酸化防止剤がヒンダードアミン構造単位若しくはヒンダードフェノール構造単位の少なくとも一方を分子内に有する化合物であることを特徴とする請求項 1記載の電子写真感光体。

【請求項 3】 上記電荷輸送層の膜厚が $25\mu m$ 以上であることを特徴とする請求項 1記載の電子写真感光体。

【請求項 4】 上記電荷輸送層が複数の構成層からなり、かつその最表面層に上記電荷輸送物質と上記式(1)を満たす酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項 1記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、複写機、プリンタ等に用いられる電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真技術に基づく複写機、プリンタ、ファックス等においては、近年、温湿度への依存性が小さく、半導体レーザー光に高速応答するなどの優れた特徴によって有機感光体が広く用いられるようになってきている。

【0003】 そのような電子写真感光体においては、電荷発生機能と電荷輸送機能を異なる物質に分担させた機能分離型構成にすることにより材料選択の幅が著しく広がり、特に有機化合物では多岐にわたる化学構造群の設計が可能であることから、電荷発生物質と電荷輸送物質の双方において優れた素材の開発が行われてきた。

【0004】 電荷発生物質としては種々の有機染料や有機顔料が提案されている。例えば、ジプロム アンスアンソロンに代表される多環キノン化合物、ピリリウム化合物及びピリリウム化合物とポリカーボネートとの共晶錯体、スクエアリウム化合物、フタロシアニン化合物、アゾ化合物などが知られている。

【0005】 電荷輸送物質としては、オキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、チアジアゾール、イミダゾール等に代表される含窒素複素環核及びその縮合環核を有する化合物、ポリアリールアルカン系の化合物、ピラゾリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、トリアリールアミン系化合物、スチリル系化合物、スチリルトリフェニルアミン系化合物、 β -フェニルスチリルトリフェニ

ルアミン系化合物、ブタジエン系化合物、ヘキサトリエン系化合物、カルバゾール系化合物等が知られているが、これらの電荷輸送物質はいずれも正孔輸送性であった。

【0006】 従来、電荷発生物質と電荷輸送物質を組み合わせて感光体を作製する場合、電極上に電荷発生物質を含む電荷発生層を設け、その上に電荷輸送物質を含む電荷輸送層を設けて積層構造にした場合に最も耐久性に優れた感光体が得られる。現在の有機感光体の大部分はこのような構成のものが用いられている。

【0007】 一方、上記の電荷輸送物質は正孔輸送性であるため、このような電子写真感光体においては感光体表面を負に帯電して動作が行われることになる。帯電には高速動作が可能で安定した帯電特性が得られるコロナ放電方式が一般に用いられる。

【0008】 このような構成において、現在最も問題になっているのは、帯電時に発生するオゾンや NO_x 等の酸化性ガス状物質による感光体の性能劣化である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記問題点を解決する為に成されたものである。すなわち、電荷輸送性等はよく、これを用いた電子写真感光体の帯電、感度特性等の基本性能は高いが、オゾンや NO_x などの酸化性ガスの影響を受け易く、感光体の耐久性が低く、実用性に問題がある感光体の耐久性を上げ、初期特性を長期にわたって維持し得る方法を見いだすことにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、下記構成の何れかを採ることで達成される。

【0011】 (1) 電荷輸送層中に電荷輸送物質と酸化防止剤を含有してなる電子写真感光体において、該電荷輸送物質が電子酸化されて生じる正孔状態において芳香環の炭素原子上の電荷密度が -0.16 より負である炭素原子を有し、かつ該酸化防止剤が下記式(1)で表される範囲の酸化電位(V)を有する酸化防止剤であることを特徴とする電子写真感光体。

【0012】 式(1)

$$0.1(V) \leq E_{OX} - E_T \leq 1.0(V)$$

E_{OX} : 酸化防止剤の酸化電位

E_T : 電荷輸送物質の酸化電位

(2) 上記酸化防止剤がヒンダードアミン構造単位若しくはヒンダードフェノール構造単位の少なくとも一方

を分子内に有する化合物であることを特徴とする(1)記載の電子写真感光体。

【0013】(3) 上記電荷輸送層の膜厚が25 μ m以上であることを特徴とする(1)記載の電子写真感光体。

【0014】(4) 上記電荷輸送層が複数の構成層からなり、かつその最表面層に上記電荷輸送物質と上記式(1)を満たす酸化防止剤を含有することを特徴とする(1)記載の電子写真感光体。

【0015】本願発明における電荷輸送物質が π -電子酸化されて生じる正孔状態において芳香環の炭素原子上の電荷密度とは、分子軌道計算プログラム「MOPAC

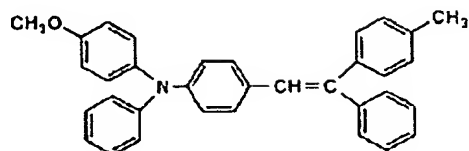
ver. 6」を用いてPM3法で計算した計算値である。電荷密度の値は、電子電荷を単位にした単位系であり、無単位の値である。

【0016】又、電荷輸送物質の化学構造としては、特に限定は無く上記 π -電子酸化されて生じる正孔状態において芳香環の炭素原子上の電荷密度が -0.16 より負である炭素原子を有していればよい、代表例として挙げれば下記のこときものがある。

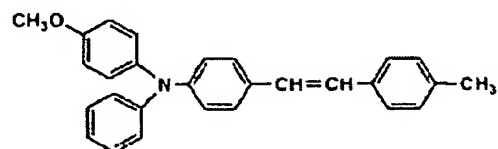
【0017】

【化1】
電荷輸送物質化合物例

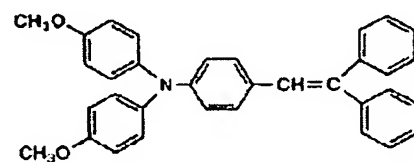
(1)



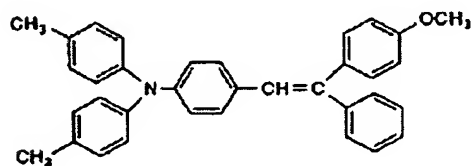
(2)



(3)



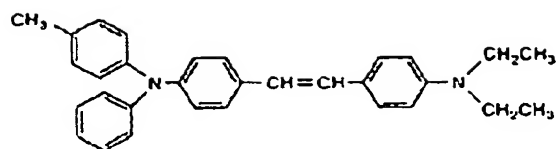
(4)



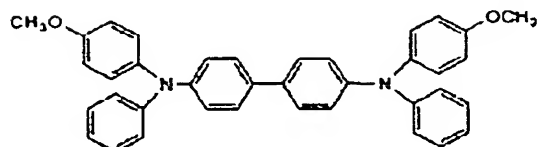
【0018】

【化2】

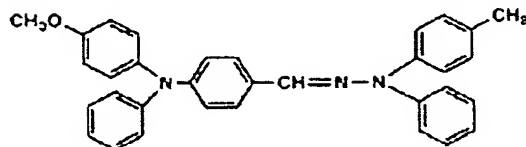
(5)



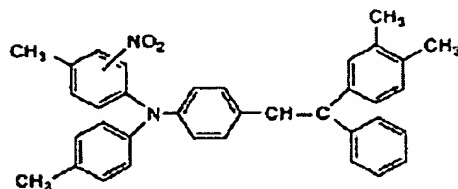
(6)



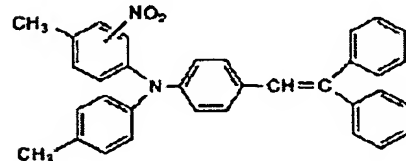
(7)



(8)



(9)



【0019】従来、電子写真感光体は機内で発生するオゾンやNOxなどの酸化性ガスの影響で感光層面が侵され、画像ボケ、解像度が低下するなどの画像欠陥や繰り返し使用時の電位特性の低下の問題が指摘されてきた。特に有機感光体（OPC）は高温のNOxガス存在下に長時間さらされると解像度の低下が顕著となり、NOxガスに対する耐久性向上が課題となっている。

【0020】我々はこの問題について鋭意検討したところ、解像度低下は電荷輸送層中の電荷輸送物質が機内に存在するNOxと反応し、その結果生成したカチオンラジカル或いはニトロ化された電荷輸送物質が解像度低下に関係していることを見いだした。更に、この反応性は

—電子酸化されて生成したカチオンラジカルの状態において、芳香環上に大きな負電荷密度を有する電荷輸送物質で顕著にみられることが判明した。

【0021】この問題の対策について検討した結果、特に高い負電荷密度を有する電荷輸送物質を用いる場合において、電荷輸送物質との酸化電位差が特定の範囲にある酸化防止剤を併用することにより解像度の低下を飛躍的に改善できただけでなく、繰り返し使用時の電位安定性も大幅に改良できることを見いだした。この改善効果は負電荷密度の大きな電荷輸送物質の特徴的な挙動であり、特に-0.16Vより負の炭素原子を有する電荷輸送物質で顕著となる。

【0022】一方、酸化防止剤との酸化電位差が0.1V未満だと残留電位が上昇しやすいという問題があり、逆に1.0Vを越えると解像度の低下防止効果が不十分となるなどの問題が生じる。従って電荷密度が-0.16Vより負に大きな芳香族炭素原子を有する電荷輸送物質と式(1)の関係を満たす酸化防止剤を併用することが好ましい。

【0023】酸化防止剤の添加量としては電荷輸送物質に対して0.01~50重量%が好ましく、0.1~25重量%が最も好ましい。

【0024】又、電子写真感光体は、高感度化が求められており、有機感光体は例えば従来広く用いられてきた例えばセレン等の無機系感光体に比して、感度的には低位とは言えず、その改善が強く求められている。

【0025】有機感光体を高感度化するためには、感光層特に電荷輸送層の膜厚を厚くするのがよく、クリーニングブレードによる磨擦等で少々磨耗しても性能を維持する為にも、ある程度の膜厚があることが望ましい。これにより通常は層型感光体の上層を構成している電荷輸送層の物理的な傷、少々の膜厚低下を克服し、その意味での耐久性を向上させることが出来るからである。従って、本発明の実施にあっても、電荷輸送層の膜厚を通常より厚く、少なくとも25μmあるいはそれ以上とすることが望ましい。本発明との組み合わせにより、より広い意味での耐久性向上策となり、本発明の効果をより有効に活用することが出来る。

【0026】尚、電荷輸送層の膜厚は、特に上限は無いが、一般的には40μm以上になると上記効果は飽和状態になり、電荷輸送層塗布にも不都合となってくる。

【0027】本発明に用いられる酸化防止剤としては、上記の条件に適合するものであれば特に化学構造等に限定は無い。好ましく用いられる化合物の例としては、例えばヒンダードアミン構造単位もしくはヒンダードフェノール構造単位を有するもの、あるいはその双方を有するもの、有機リン系化合物もしくは有機硫黄系化合物等があるが、これらに限定されるものではない。

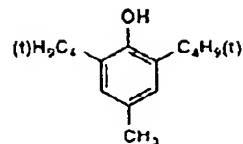
【0028】(1)ヒンダードフェノール構造単位を有

する化合物例

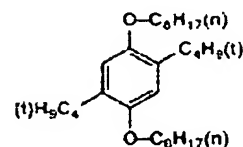
【0029】

【化3】

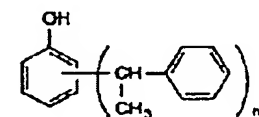
1-1



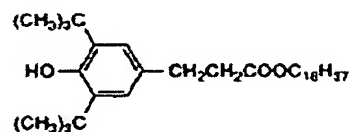
1-2



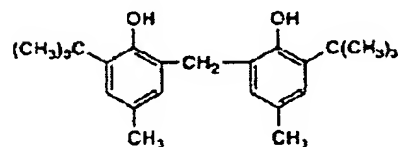
1-3



1-4



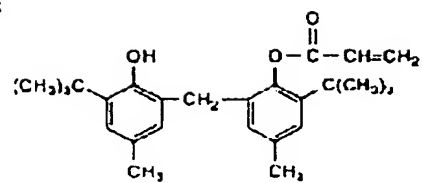
1-5



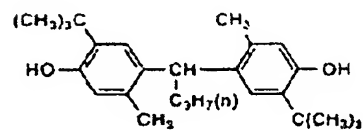
【0030】

【化4】

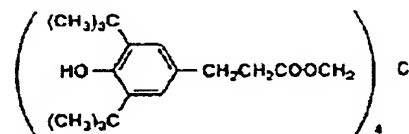
1-6



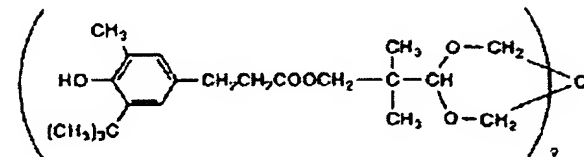
1-7



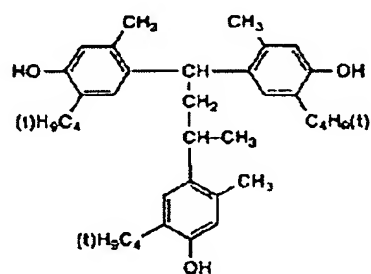
1-8



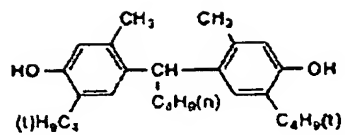
1-9



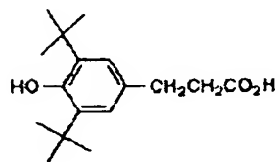
1-10



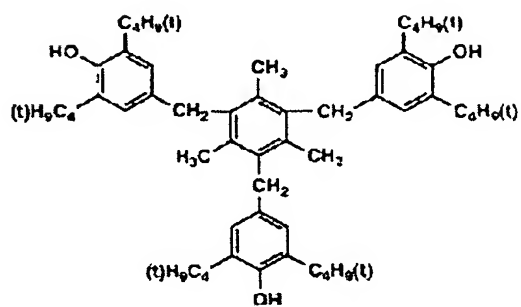
1-11



1-12



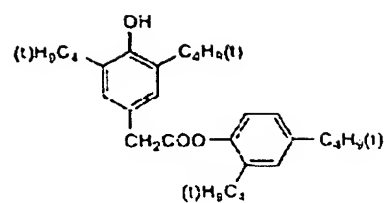
1-13



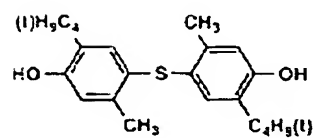
[0032]

[化 5]

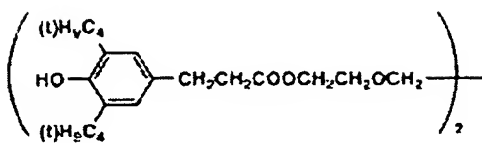
1-14



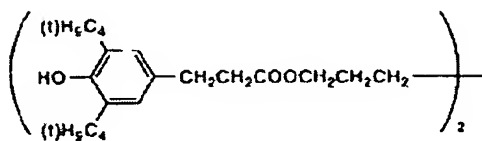
1-15



1-16



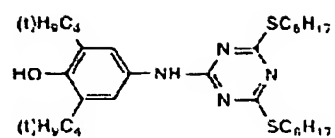
1-17



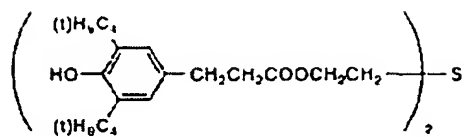
[0033]

[化 7]

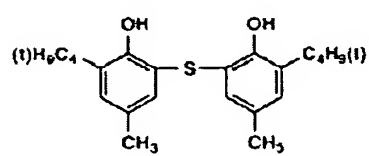
1-18



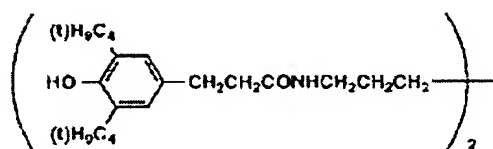
1-19



1-20



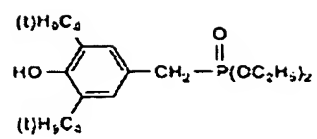
1-21



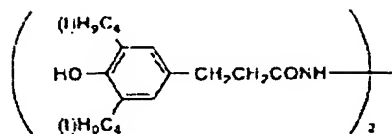
[0034]

[化8]

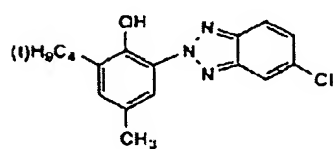
1-22



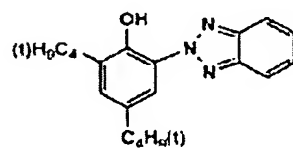
1-23



1-24



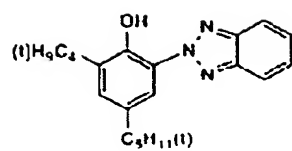
1-25



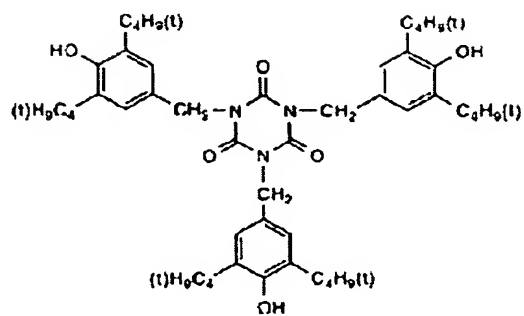
[0035]

[化9]

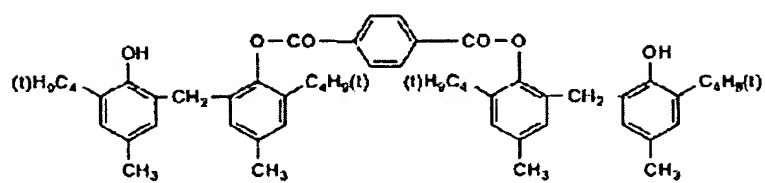
1-25



1-27



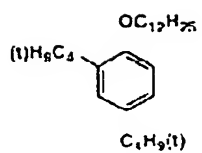
1-28



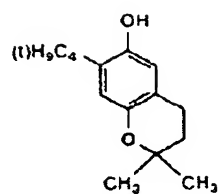
[0036]

[110]

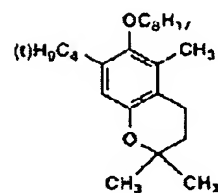
1 29



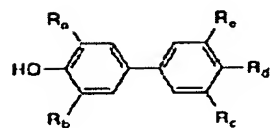
1-30



1-31



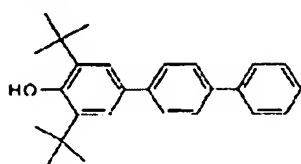
[0042] 11



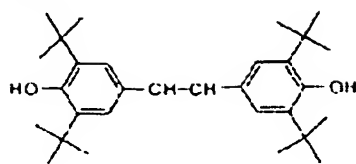
	R_a	R_b	R_c	R_d	R_e
1-32	Bu(t)	Bu(t)	H	H	H
1-33	Bu(t)	Bu(t)	H	CH ₃	H
1-34	Bu(t)	Bu(t)	Bu(t)	H	Bu(t)
1-35	Bu(t)	Bu(t)	Bu(t)	OH	Bu(t)
1-36	Bu(t)	H	H	H	H
1-37	C ₅ H ₁₁ (t)	C ₅ H ₁₁ (t)	H	H	H
1-38	C ₅ H ₁₁ (t)	H	H	H	H
1-39	Bu(t)	CH ₃	H	H	H

[0038]

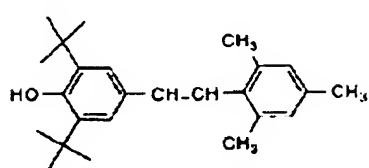
[化 12]
1-40



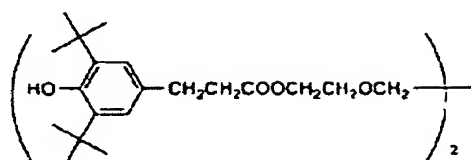
1-41



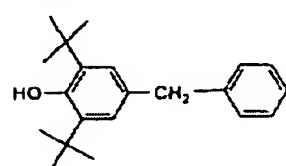
1-42



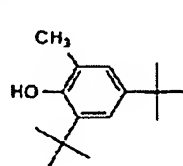
1-43



1-44



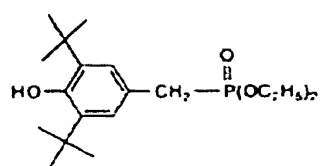
1-45



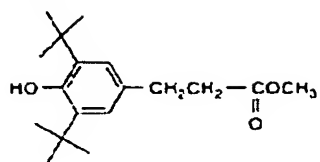
[0039]

[化 13]

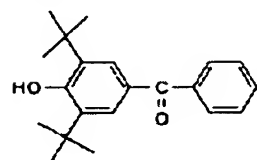
1-46



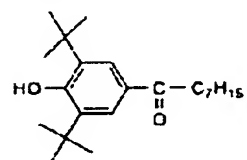
1-47



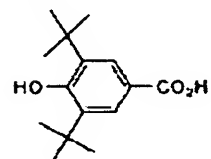
1-48



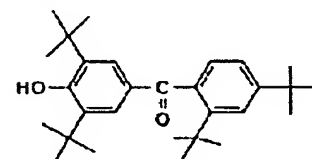
1-49



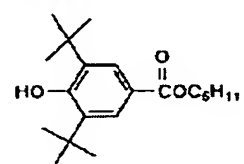
1-50



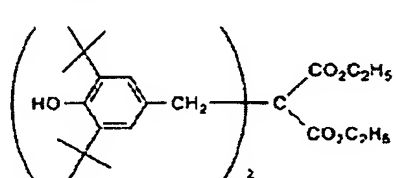
1-51



1-52



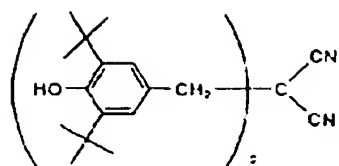
1-53



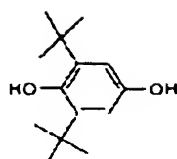
[0040]

[化14]

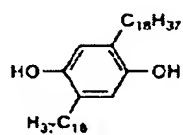
1-54



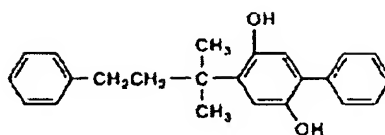
1-55



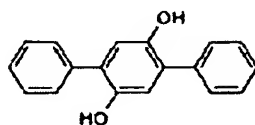
1-56



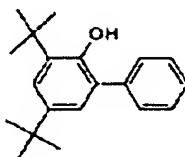
1-57



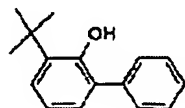
1-58



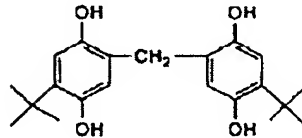
1-59



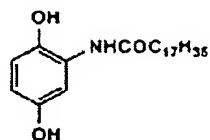
1-60



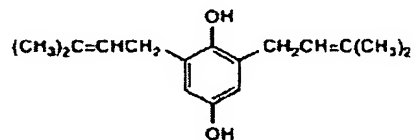
1-61



1-62



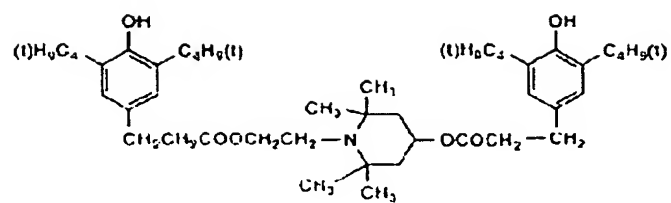
1-63



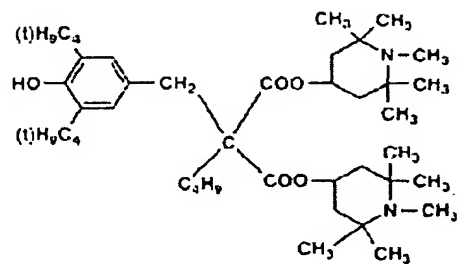
【0041】 (2) ヒンダードアミン構造単位とヒンダードフェノール構造単位を有する化合物例

【0042】
【化15】

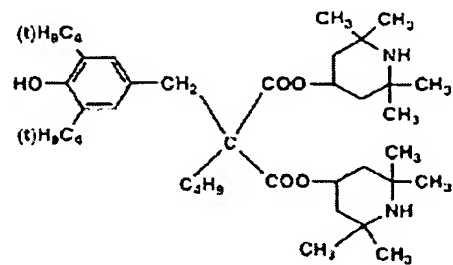
2-1



2-2



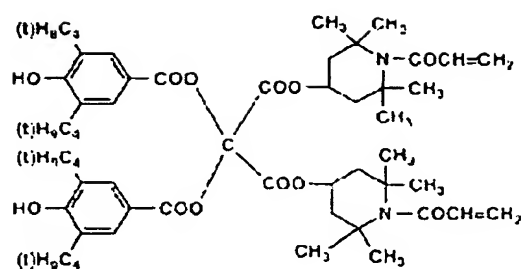
2-3



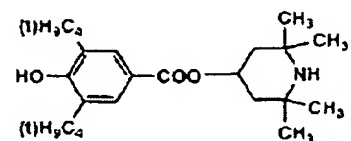
[0043]

[化16]

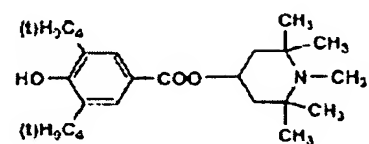
2-4



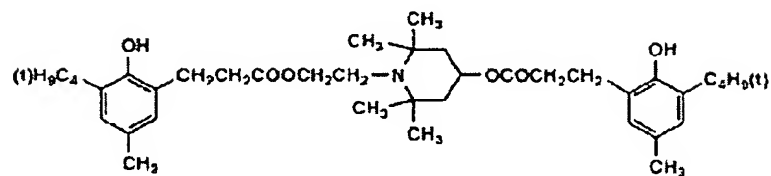
2-5



2-6



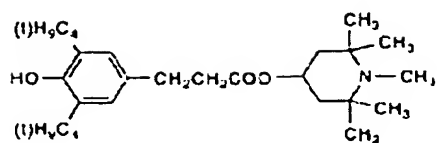
2-7



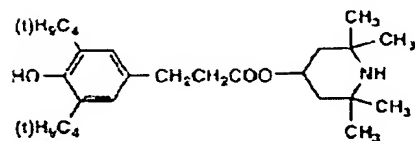
[0044]

[化17]

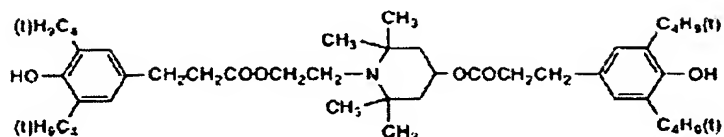
2-8



2-9



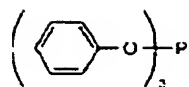
2-10



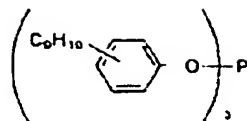
【0045】(3)有機リン系化合物例
例えば、一般式R-O-P(OR)-ORで表される化合物で代表的なものとして下記のものがある。尚、ここにおいてRは水素原子、各々置換もしくは未置換のアルキ

ル基、アルケニル基又はアリール基を表す。
【0046】
【化18】

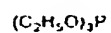
3-1



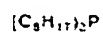
3-2



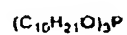
3-3



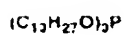
3-4



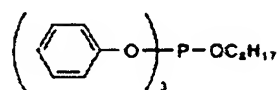
3-5



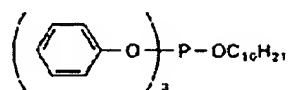
3-6



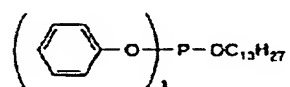
3-7



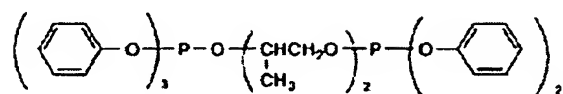
3-8



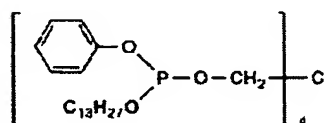
3-9



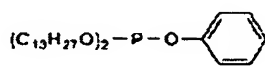
3-10



3-11



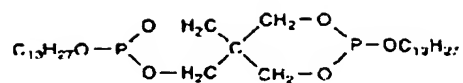
3-12



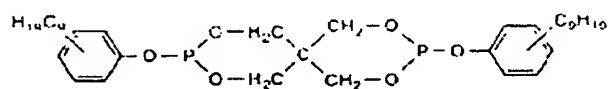
[0047]

[化19]

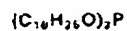
3-13



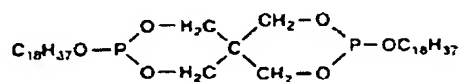
3-14



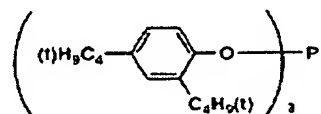
3-15



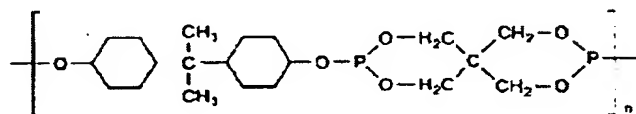
3-16



3-17



3-18



【0048】(4)有機硫黄系化合物

例えば、一般式R-S-Rで表される化合物で代表的なものとして下記のものがある。尚、ここにおいてRは水素原子、各々置換もしくは未置換のアルキル基、アルケ

ニル基又はアリール基を表す。

【0049】

【化20】

4-1



4-2



4-3



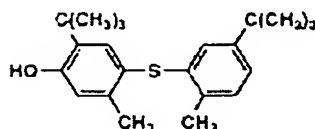
4-4



4-5



4-6



【0050】本発明における感光体の構成は電荷発生層を下にし電荷輸送層を上にした積層型の感光体とするのが望ましい。

【0051】図1(a)～(d)に代表的な構成を示す断面図を掲げた。(a)の場合、導電性支持体1上に電荷発生層2を形成し、これに電荷輸送層3を積層して感光層4を形成したものである。(b)は(a)の層構成の感光層4と導電性支持体1の間に中間層5を設けたものである。(c)は電荷発生物質と電荷輸送物質を含有する感光層4'を形成したものである。

【0052】(d)は(b)とほぼ同一の構成であるが、電荷輸送層3が2層に分かれているものである。本願発明においては、(d)のごとく第2電荷輸送層3'を有し、ここに電子酸化されて生じる正孔状態において芳香環の炭素原子上の電荷密度が-0.16より負である炭素原子を有する電荷輸送物質と、式(1)で表される範囲の酸化電位(V)をもつ酸化防止剤を含有させることが望ましい。

【0053】尚、いずれの層構成においても最表層にはさらに保護層を設けることができる。

【0054】感光層の形成には、あらかじめ調製された塗布液をディップ塗布、スプレー塗布、バー塗布、ロー

ル塗布、ブレード塗布、アプリケーター塗布等によって塗布し乾燥する方法、もしくは真空蒸着で形成する方法等が用いられる。

【0055】電荷発生層用の塗布液は電荷発生物質を単独もしくはバインダや添加剤とともに超音波分散機、ボールミル、サンドミル、ホモミキサー等の分散装置を用いて適当な分散媒中に微粒子分散させた液を塗布する方法で調製できる。電荷輸送層用の塗布液は電荷輸送物質を適当なバインダとともに分散媒に溶解し必要に応じて添加剤を加えて調製するのが一般的である。

【0056】塗布に用いられる分散媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセルソルフ、エチルセルソルフ、エチレンジクロールジメチルエーテル、トルエン、キシレン、アセトフェノン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等を挙げることができる。

【0057】電荷発生層もしくは電荷輸送層の形成に用いることのできるバインダとしては例えば次のものを挙げることができる。

【0058】

ポリカーボネート
アクリル樹脂
ポリ塩化ビニル
ポリスチレン
ポリ酢酸ビニル
ポリビニルブチラール
ポリビニルカルバゾール
シリコン樹脂
ポリエステル
ポリウレタン

ポリカーボネートエポキシ樹脂
メタクリル樹脂
ポリ塩化ビニリデン
スチレン-ブタジエン共重合体
ポリビニルホルマール
ポリビニルアセタール
スチレン-アルキッド樹脂
シリコン-アルキッド樹脂
フェノール樹脂
エポキシ樹脂

塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体
塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体
塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体

バインダに対する電荷発生物質の割合は1/9~9/1重量比が望ましく、さらには1/2~6/1重量比が好ましい。

【0059】電荷輸送層はバインダに対する電荷輸送物質の割合が1/5~2/1重量比の範囲で構成され、さらには1/4~1/1の範囲が望ましい。

【0060】電荷発生層の厚さは、0.01~20 μ mとされるが、さらには0.05~5 μ mが好ましい。

【0061】中間層、保護層等に用いられるバインダとしては、上記の電荷発生層及び電荷輸送層用に挙げたものを用いることができるが、その他にポリアミド樹脂、ナイロン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸共重合体等のエチレン系樹脂、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体等が有効である。また、メラミン、エポキシ、イソシアネート等の熱硬化又は化学的硬化を利用した硬化型のバインダを用いることができる。

【0062】また上記感光層中には電位特性、保存性、耐久性、環境依存性を向上させる目的で種々の添加剤を含有させることができる。

【0063】導電性支持体としては、金属板、金属ドラムが用いられる他、導電性ポリマーや酸化インジウム等

の導電性化合物、もしくはアルミニウム、パラジウム等の金属の薄層を塗布、蒸着、ラミネート等の手段により紙やプラスチックフィルムなどの基材の上に設けてなるものを用いることができる。

【0064】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

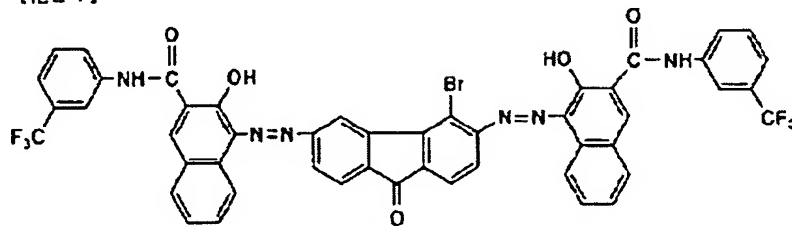
【0065】実施例1

直径80mmのアルミニウムドラム上に変性タイプのポリアミド樹脂「X-1874M」（ダイセルヒュルス社製）2重量部をメタノール90容量部とブタノール10容量部との混合溶媒中に溶解してなる塗布液を浸漬塗布し、膜厚0.3 μ mの中間層を形成した。

【0066】次にポリビニルブチラール樹脂「エスレックB-X-L」（積水化学社製）0.8重量部をメチルイソプロピルケトン100容量部に溶解し、得られた溶液中に下記構造式で示される電荷発生物質2、2重量部を混合、分散してなる塗布液を前記中間層上に浸漬塗布し、乾燥後の膜厚が0.2 μ mの電荷発生層を形成した。

【0067】

【化21】

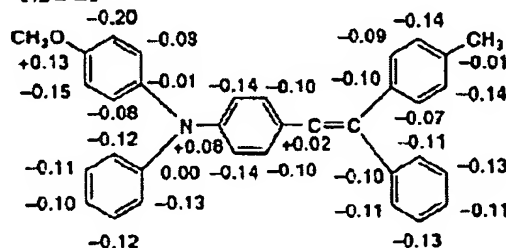


【0068】次いでバインダとしてポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-300」（三菱ガス化学社製）15重量部と下記構造式で表される電荷輸送物質10重量部、酸化防止剤「サノールLS-2626」（三共社製）0.5重量部を1,2-ジクロロエタン100容量部に溶解してなる塗布液を前記電荷発生層上に浸漬塗布

し、乾燥後の膜厚が27 μ mの電荷輸送層を形成した。ここで電荷輸送物質の酸化電位は0.52Vであり、酸化防止剤については表1に測定した結果を示した。

【0069】

【化22】



【0070】また電荷輸送物質の一電子酸化されたカチオンラジカル状態での芳香族炭素原子の電荷分布は下記の通りであった。この中で特にトリフェニルアミンユニット中のメトキシ基が置換した炭素原子の電荷密度は-0.20の値を示した。

【0071】実施例2~8

実施例1の酸化防止剤を表1のように変化させた他は実施例1と同様にして感光体2~8を得た。

【0072】実施例9

実施例1において電荷輸送層の膜厚を20 μ mに変更し

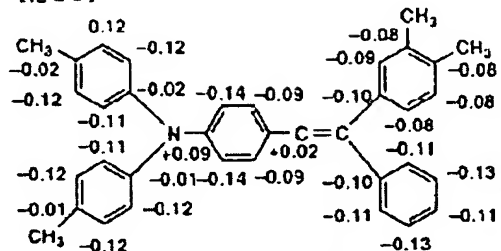
た以外は実施例1と同様にして感光体を得た。

【0073】比較例1

実施例1において電荷輸送物質として下記構造のもの(酸化電位0.59V)を用いた以外は実施例1と同様にして感光体を作製した。尚、下記構造の電荷輸送物質には電荷密度が-0.16より負に大きい芳香族炭素原子は存在しない。

【0074】

【化23】



【0075】比較例2

比較例1において酸化防止剤を用いない以外は同様にして感光体を得た。

【0076】比較例3

実施例1において酸化防止剤を用いない以外は同様にして比較例用感光体を得た。

【0077】比較例4~5

実施例1において表1で示した酸化防止剤に変更した以外は同様にして比較例用感光体を得た。

【0078】実施例10

実施例1において前記電荷発生層の上にバインダとしてポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-300」(三菱ガス化学社製)15重量部と電荷輸送物質10重量部を1,2-ジクロロエタン100容量部に溶解してなる塗布液を浸漬塗布して乾燥後の膜厚が20 μ mの電荷輸送層を形成した。

【0079】次いでポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-800」(三菱ガス化学社製)6重量部と電荷輸送物質4重量部及び酸化防止剤0.8重量部をジクロロメタン90容量部に溶解した塗布液を用いて、円形塗布機により乾燥後の膜厚が7 μ mの第二の電荷輸送層を形成し、実施例用感光体を得た。

【0080】<評価1>以上のようにして得た感光体を少なくとも該感光体とクリーニング手段とが一体的にユニット化されている帯電、像露光、現像、転写、除電及びクリーニングの各工程を有するアナログタイプの電子写真複写機「Konica U-BIX4145」に装

着し、常温常压下(20℃、60%RH)で各感光体毎に像形成テストを行い、電位変動量及び酸化性ガスに対する画像安定性の評価を行った。

【0081】1)電位変動量の測定

前記感光体を順次前記複写機に装着し、中間調を有する原稿を用いて1万回の画出しを行った。このとき帯電器はスコロトン帯電器が用いられ、グリッド制御により前記感光体上には-750Vの一定帯電条件で像形成が行われた。

【0082】前記1万回の像形成テスト前後の黒紙電位(Vb)と白紙電位(Vw)を測定し、その差 ΔVb 及び ΔVw から画出し前後の各感光体の電位変動量を求め、その結果を表1に示した。なお、測定用原稿として反射率1.3のベタ黒領域と反射率0.0のベタ白領域を半々に有する原稿を用い、前記スコロトン帯電器による-750Vの帯電後、前記原稿からの像露光により形成された静電潜像を現像器の位置に配置された電位計により測定して、前記黒紙電位(Vb)及び白紙電位(Vw)を測定するようにした。

【0083】2)酸性ガスに対する画像安定性

前記感光体を5ppmのNO₂ガス存在下で30分放置し、その前後の画像について、解像度の変化を測定した。解像度は1mmあたり識別可能な細線の本数により評価した。

【0084】

【表1】

	酸化防止剤		ΔE (V)	ΔV_b (-V)	ΔV_w (-V)	解像度 (本/mm)
	種類	E (v)				
実施例 1	2-10	0.88	0.36	11	38	8.0
	1-1	0.66	0.14	7	57	9.0
	1-2	0.9	0.39	11	44	8.5
	1-3	0.60	0.28	5	51	8.5
	1-32	1.34	0.52	10	21	7.5
	2-2	1.34	0.82	24	15	7.0
	3-17	1.47	0.93	10	13	7.5
	4-5	1.5	0.99	13	17	7.5
	2-10	0.78	0.36	15	50	7.5
	2-10	0.68	0.36	10	74	8.5
比較例 1	2-10	0.88	0.29	38	35	7.0
	2	-	-	36	58	7.0
	3	-	-	38	24	2.0
	1-45	0.58	0.06	5	121	7.5
	1-9	1.60	1.08	84	24	2.5

ΔE = (酸化防止剤の酸化電位) - (電荷輸送物質の酸化電位)

【0085】表1の結果から、特に黒紙電位の変動(ΔV_b)が大きい感光体は解像度低下が著しく、実施例用感光体では適正な酸化防止剤の添加により ΔV_b の変動が大幅に低減されることがわかる。

【0086】また白紙電位の変動(ΔV_w)の大きい感光体では繰り返し使用の過程でカブリ等の画像不良が起こり易い、したがって長期にわたって安定した画像を得るためには ΔV_b 、 ΔV_w ともに低い値であることが望ましい。この点から比較例1、2の電荷輸送物質においては酸化防止剤併用の効果が発現されず、また比較例4、5では適正な酸化電位の酸化防止剤でないと十分な効果が得られないことがわかる。

【0087】一方、表1より実施例用の各感光体を用いた実施例では酸化防止剤の添加により繰り返し像形成の過程での電位変動量が少なく、酸化性ガス存在下においても鮮明な画像が得られた。更に実施例10に見られるように電荷輸送層を複数層にすることにより、より顕著な効果が得られることが判る。

【0088】実施例11

チタンキレート化合物TC-750(松本製薬社製)13、3重量部とシリコンカップリング剤KBM-503(信越化学社製)7、4重量部を混合し、2-プロパノールで希釈して得られた塗布液を用いて浸漬塗布により直径80mmのアルミニウムドラム上に塗布して120℃で30分の熱処理を行い厚さ1.0 μ mの中間層を得た。

【0089】次いでY型チタニルフトロシアニン4重量部、シリコーン樹脂KR-5240(信越化学社製)45重量部、2-ブタノン100重量部を混合し、サンド

ミルにて10時間分散して電荷発生層塗布液を得た。

【0090】この塗布液を前記中間層の上に浸漬塗布して、厚さ0.25 μ mの電荷発生層を得た。

【0091】次に実施例1の電荷輸送層用の塗布液を用いて前記電荷発生層の上に厚さ25 μ mの電荷輸送層を形成し、感光体を作製した。

【0092】実施例12

実施例11において電荷輸送層の膜厚を20 μ mにした以外は実施例11と同様にして感光体を作製した。

【0093】比較例6~8

実施例11において、電荷発生層の上に比較例1~3の電荷輸送層を25 μ mの厚さで設けた以外は実施例11と同様にして感光体を得た。

【0094】<評価>評価1で用いた電子写真複写機「Konio e U-BIX4145」を半導体レーザー光源(780nm)によるデジタル像露光方式に改良して用いた。評価1と同様に常温常湿下(20℃、60%RH)で各感光体毎に1万回の像形成テストを行い、電位変動量及び酸化性ガスに対する画像安定性の評価を行った。

【0095】1) 電位変動量の測定

前記1万回の像形成テスト前後の未露光部電位(VH)と露光フル点打時の露光部の電位(VL)を測定し、その差 ΔVH 及び ΔVL から画出し前後の各感光体の電位変動量を求め、その結果を表2に示した。

【0096】2) 酸化性ガスに対する画像安定性

前記感光体を5ppmのNO₂ガス存在下で30分放置する前後の画像について、解像度の変化を測定した。解像度は1mmあたり識別可能な細線の本数により評価し

た。

【0097】

【表2】

	酸化防止剤		ΔE (V)	ΔV_H (-V)	ΔV_L (-V)	解像度 (本/mm)
	種類	F (V)				
実施例11	2-10	0.88	0.36	8	13	8.5
12	2-10	0.88	0.36	17	30	8.5
比較例6	2-10	0.88	0.29	12	25	7.5
7	-	-	-	11	33	7.5
8	-	-	-	35	75	3.0

【0098】表2より実施例11の感光体では酸化防止剤の添加により繰り返し像形成の過程での電位変動量が少なく、酸性ガス存在下においても鮮明な画像が得られた。また実施例11、12の比較から電荷輸送層の膜厚が25 μ mの感光体はより繰り返し使用における電位安定性に優れていることがわかる。一方、比較例用感光体6では酸化防止剤の添加による改良効果は見られなかった。

【0099】

【発明の効果】本発明により、電荷輸送性等はよく、これを用いた電子写真感光体の帯電、感度特性等の基本性能は高いが、オゾンやNO_xなどの酸性性ガスの影響を受け易いので感光体の耐久性が低く、解像度の低下等を

起こして実用性に問題がある感光体の耐久性を上げ、初期特性を長期にわたって維持し得る方法を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる感光体の構成を示す断面図。

【符号の説明】

- 1 導電性支持体
- 2 電荷発生層
- 3 電荷輸送層
- 3' 第二電荷輸送層
- 4 感光層
- 4' 電荷発生物質と電荷輸送物質を含有する感光層
- 5 中間層

【図1】

